Sm、Sb 合金化对 AZ61 组织和力学性能的影响

陈玉安^{1,2}, 叶睿宇¹, 宋 裕¹, 金 李¹, 刘 浩¹, 潘复生^{1,2}

(1. 重庆大学,重庆 400044)
(2. 国家镁合金工程中心,重庆 400044)

摘 要:研究了铸态 AZ61-1Sm-*x*Sb 合金,并对其进行了热挤压和时效处理(T5)。结果表明,AZ61-1Sm-*x*Sb 合金的 主要合金相为β-Mg₁₇Al₁₂、Al₂Sm、Al₃Sm及 SbSm。与 AZ61 相比,AZ61-1Sm 中的 Mg₁₇Al₁₂相呈现不连续网状分布的 特征;而在 AZ61-1Sm 中添加 Sb, Mg₁₇Al₁₂不连续分布特征更趋明显,并出现针状 SbSm 相;当 Sb 添加量为 1.5% (质 量分数)时,大块状 SbSm 相出现,而β-Mg₁₇Al₁₂、Al₂Sm、Al₃Sm 均为颗粒状并呈弥散分布。Sm 和 Sb 的添加能提高 AZ61 合金挤压和时效态力学性能,在 AZ61-1Sm 合金中添加 Sb 元素能显著提高合金的高温强度。

关键词: AZ61; Sm; Sb; 热挤压; 时效处理

中图法分类号: TG146.2⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2016)06-1488-07

伴随着工业社会的快速发展,在交通运输领域,汽 车工业的发展与环保和节能的要求间的矛盾日益突出, 这使得材料轻量化面临着更高的要求。相比于其他金属 材料,镁合金具有密度低,比强度、比刚度高,阻尼减 振降噪能力强,易加工且加工成本低,还易于回收利用 等特点。因此,镁合金被称为"21世纪绿色结构材料", 并越来越受到研究机构和企业的青睐^[1,2]。目前 AZ 系 镁合金的应用已经较为广泛,包括 AZ31、AZ61,AZ80 和 AZ91。其中,AZ61 合金属于中强高塑性镁合金, 同时具备较高的强度和塑性,是很好的挤压和锻造镁合 金。然而,由于合金中的主要强化相 β-Mg₁₇Al₁₂熔点低, 在较高温度时容易软化和粗化,使得合金的高温性能较 差,阻碍此系列合金的应用范围^[3,4]。

众多研究人员针对这一点对 AZ 系镁合金室温和 高温性能的改善做了进一步的研究,主要集中在:通 过微合金化的方法,添加适量合金元素(包括 RE、 碱土、Si、Sb等),调整 β-Mg₁₇Al₁₂相的分布和形貌 以及形成新的高温稳定相,从而提高合金的室温和高 温综合力学性能。但是,稀土元素与合金中的 Al 元 素形成 Al-RE 相,当过多添加时导致 Al-RE 相粗大, 导致合金塑形下降并对力学性能起到与预期相反的 作用^[5,6]。

Sm 在镁中的最大溶解度为 5.7%, 具备良好的固 溶强化和沉淀硬化条件, 有研究表明在 Mg-Al 系镁 合金中添加适量 Sm 可有效细化晶粒, 形成高温稳定

的 Al₂Sm 金属间化合物,改善了合金高温力学性能, 且使得网状分布的 β-Mg₁₇Al₁₂ 相变成弥散的颗粒状 分布^[7,8]。而 Sb 在镁中几乎不固溶,形成的 Mg₃Sb₂ 相与 Mg 基体的低指数晶面错配度为 13.09%,且熔 点较高,在析出以后可作为形核衬底从而细化晶粒,还 能改善其第二相形貌,使之更有利于合金力学性能^[9,10]。 本实验主要以 AZ61 为基体合金,通过对其进行 Sm 和 Sb 元素的合金化、热挤压和热处理,结合合金显 微组织和力学性能的变化规律,研究元素 Sb 对合金 中 Al-Sm 稀土相的改善作用。

1 实 验

实验所用合金锭采用氩气保护下在 ZG-001 型电 磁感应熔炼炉中熔炼,原料为高纯镁、纯铝、纯锌、 纯锑、Mg-30%Sm 和 Mg-30%Ca 中间合金。合金实际 成分采用日本津岛 XRF-1800CCDE 型 X 射线荧光光 谱及 ICP 测试(针对 Sb 元素),结果如表 1 所示,熔炼 后液态合金采用盐水冷却。在挤压前先对铸锭进行 420 ℃,10 h 的均匀化热处理,挤压温度为 360 ℃, 挤压比为 25:1,挤压速度为 2.5 m/min,挤压成形后的 合金棒材空冷至室温,所用挤压实验设备为 XJ-500 吨卧式挤压机。在此之后,取部分挤压后的合金直接 进行时效处理,具体工艺为 T5 (180 ℃,48 h)。

采用 Rigaku D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射分析 仪, NEOPHT32 光学显微镜, TESCAN VEGA II 型扫

收稿日期: 2015-06-04

基金项目: 重庆市科技计划 (CSTC2013jcyjC60001)

作者简介: 陈玉安, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 重庆大学材料学院, 重庆 400044, E-mail: chenyuan@cqu.edu.cn

描电子显微镜及其自带的 OXRORD INCA 型能谱仪, LIBRA200FE 场发射透射电子显微镜对合金进行显微 组织观察;采用三思 CMT-5105/5305 微机控制电子万 能试验机测试其室温和高温力学性能,HXS-1000AY 显微硬度计测试材料硬度。

2 结果与讨论

2.1 铸态显微组织

图 1 是铸态合金的金相组织。由图可见,基体 AZ61 合金中第二相主要以粗大的 Mg₁₇Al₁₂ 相呈现网 状分布;在添加稀土 1% Sm 以后,ASS1 合金中的 Mg₁₇Al₁₂ 相开始部分出现断续状分布;向 AZ61-1Sm 合金添加 Sb 以后,网状的 Mg₁₇Al₁₂ 相随 Sb 含量增加 而减少,颗粒状的第二相则明显增多;当 Sb 添加量为 1.5%时,ASS4 合金显微组织与前面相比发生明显变 化,网状第二相完全消失,出现了块状第二相以及大 量弥散分布的颗粒状第二相。

图 2 为铸态合金 SEM 照片。可以看到,与 AZ61 相比 ASS1 合金中出现了大量的颗粒状及部分杆状第 二相,结合 EDS 分析可知,图 2b 中杆状和块状相均 为 Al-Sm 化合物,初步判断 A 处杆状相为 Al₂Sm、B 处块状相为 Al₃Sm。此外,从图中可以看到 ASS4 合 金中的第二相形貌与前两种合金大不相同,出现了如 C 处所示的块状相和 D 处所示的颗粒状相,而 Mg₁₇Al₁₂相基本呈弥散分布。根据 EDS 结果可知 D 处 颗粒相为 Al-Sm 化合物而 C 处所示的方块相是 Sb-Sm 化合物。

通过观察以上显微组织可知, Sm 的添加不但细 化了合金的组织,而且改善了 Mg₁₇Al₁₂相的形貌和分 布: 而在 AZ61-1Sm 合金中添加的 Sb 能进一步细化了 合金组织,当 Sb 添加量达到一定量时,网状分布的 Mg17Al12 相基本上转变成颗粒状并呈弥散分布。这是 因为:由 Bramfitt 点阵错配度模型^[7]计算得到(111) Al₂Sm // (1010) α-Mg 的错配度为 12.29%, 所以 Al₂Sm 相在凝固过程中优先析出后可以成为 α-Mg 基 体的异质形核核心,从而达到细化合金组织的效果; 另外,由于 Sm 在 Mg 中的溶质平衡分配系数 $K_0 = C_s / C_L < 1$ (其中 C_s 和 C_L 分别为固相和液相的平衡 浓度),所以Sm原子易在合金的固液界面处富集,导 致成分过冷而促进合金形核结晶。相比 Al、Sm 元素, Sb、Sm 元素的电负性差值更大,且 Sb-Sm 化合物的 熔点较高(SmSb 熔点为 1922 ℃、Sb₂Sm 熔点为 1372 ℃), 所以 Sb-Sm 化合物较 Al-Sm 化合物更容易 形成。于是 Sb 元素的加入必然会对合金中 Al-Sm 化 合物的形貌和分布产生影响。此外, Sb 元素在 Mg 中 主要以化合物的形式存在, Mg_3Sb_2 的(001)面与 α -Mg 基体的(100)面间的错配度为12.99%^[11],亦满足异 质形核错配度的要求,有利于细化合金的组织。

表 1 合金成分测试结果

Table 1 Chemical compositions of the studied alloys (ω /%)

No.	Al	Zn	Sm	Sb	Mg
AZ61	5.67	0.91	-	-	Bal.
ASS1	5.80	0.95	0.95	-	Bal.
ASS2	6.00	0.95	0.95	0.49	Bal.
ASS3	5.80	0.90	0.91	1.01	Bal.
ASS4	6.00	0.90	0.90	1.48	Bal.





Fig.1 Microstructures of as-cast alloys: (a) AZ61, (b) ASS1, (c) ASS2, (d) ASS3, and (e) ASS4

1.5	a	· · ·	2.19			с
7	-	15		. 2	بر . بر جر.	
10	1.5	-B -	. 4	49 - J.C.	12	ŧ,
4	- 11		* _{			<u>25 μm</u>

Position	Mg	Al	Zn	Sm	Sb
А	17.85	60.77	-	21.38	-
В	28.53	49.25	-	22.23	-
С	68.38	2.14	-	11.66	17.82
D	63.53	30.66	0.74	5.08	-

	图 2 铸石	S合金 SEM 形貌及	EDS 分析结果	
Fig.2	SEM images and EDS analy	sis of as-cast alloys:	(a) AZ61, (b) ASS1,	and (c) ASS4 (at%)

2.2 挤压态的合金组织

由于铸态合金的成分分布不均,且存在粗大的第 二相,所以在热挤压前对合金先进行了均匀化处理。 图 3 为挤压态合金纵截面的 SEM 照片,可见,合金基 体为大小一致的等轴晶粒,这是热挤压过程中发生动 态再结晶的结果。

AZ61 合金在挤压以后并不存在类似于其余合金的沿挤压方向分布的挤压流线,而是在合金晶界处密集分布了细小的颗粒状第二相,这是因为在均匀化将

铸态合金中的 Mg₁₇Al₁₂ 相基本全部固溶进了基体,而 在挤压空冷的过程中沿晶界析出了这些细小的 Mg₁₇Al₁₂相。在 ASS1-ASS4 合金中,随着 Sb 含量增 加,合金中第二相越多,形成的挤压流线越明显,而 在晶界处析出的 Mg₁₇Al₁₂ 相有所减少,这表明 Sb 会 抑制挤压空冷过程中 Mg₁₇Al₁₂ 相的析出。

图 4 为合金 ASS3 和 ASS4 挤压态的 SEM 照片以 及相应位置的 EDS 分析结果。根据能谱分析结果可知 图 4a 中 A 处所示亮白色的针状相为 Sb-Sm 化合物,表



图 3 挤压态合金纵向 SEM 照片

Fig.3 SEM images of longitudinal section of hot-extruded alloys: (a) AZ61, (b) ASS1, (c) ASS2, (d) ASS3, and (e) ASS4

ab	Position	Mg	Al	Sb	Sm
в	А	81.03	7.47	8.67	2.83
	В	56.35	-	29.87	13.78
5 µm 7 5 µm	С	70.50	11.09	11.95	6.46

图 4 挤压态合金 SEM 形貌及 EDS 分析 Fig.4 SEM images and EDS analysis of ASS3 (a) and ASS4 (b) alloys (at%)

明在铸态合金中出现的部分的针状 Sb-Sm 化合物在挤 压以后存在于晶界处;而图 4b 中所示的第二相已经部 分破碎,并沿着挤压方向分布,根据 EDS 分析结果可 以推断出为 Sb-Sm 化合物,即铸态合金中出现的部分 块状的 Sb-Sm 化合物在挤压时发生破碎,大块状的第 二相由于体积较大,并且是硬脆相,具有割裂基体的影 响,并且在拉应力的作用下容易在此处发生应力集中而 产生裂纹,所以通过挤压的方式将其压碎对力学性能会 产生有益的作用。此外,在挤压以后大量的杆状 Sb-Sm 化合物分布于晶界处,这有利于阻碍位错和晶界滑移。

为进一步确定合金中 Sm-Sb 化合物,笔者做了透射电镜分析,图 5 是合金 ASS4 中块状第二相的透射 电镜照片,其中图 5a,5b 分别为所测第二相的明场像 和此第二相的衍射斑点,通过测定衍射斑相邻三点之 间距离,对照 jade 5.0 中的 PDF 卡片,并用 Gatan 软 件测定其中夹角与通过计算得到的夹角核验,最终确 定此第二相为高温稳定的 SbSm 相(熔点 1922 ℃), 而标定结果如图 5b 所示。

2.3 时效处理对挤压合金的影响

镁合金具有较低的扩散激活能,因而不能进行自 然时效。经过热挤压变形以后的镁合金直接进行人工 时效能避免在固溶过程的晶粒粗化,通常能获得较高 的时效强化效果。

图 6 为挤压态合金时效处理后的 SEM 照片。可以 看到,合金在时效处理以后均析出了大量的 Mg₁₇Al₁₂ 相。其中,AZ61 合金中析出的第二相分布更加均匀, 而添加合金元素 Sm 和 Sb 的合金中 Mg₁₇Al₁₂相的析出 相对集中,这是由于 Sm 和 Sb 元素的添加改变 AZ61 合金中 Al 元素原有的分布,并且影响了时效过程中 Al 元素析出。图 6f 是时效态 AZ61 合金的局部放大图, 合金中析出了不同形貌的 Mg₁₇Al₁₂相,层片状的析出 相主要沿晶界向晶粒内部分布,而颗粒状则更多分布 

Fig.5 TEM image (a) and diffraction pattern (b) of as-extruded ASS4 alloy

于晶界处。由相关文献可知^[12, 13], Al 原子从 α-Mg 的 过饱和固溶体中以连续析出和不连续析出两种方式析 出 Mg₁₇Al₁₂相,以连续析出的方式析出的 Mg₁₇Al₁₂相 呈颗粒状,主要沿晶界分布;以不连续析出方式析出 的则呈层片状,主要在晶界析出并沿晶界向晶内生长。 由于在晶界附近原子排列的错配度较大、各种缺陷多 于晶粒内部,因而其能量较高、Al 原子扩散通道较多, 这最终导致 Mg₁₇Al₁₂相都优先在晶界处析出。

2.4 挤压态和时效态合金力学性能

表 2 列出了挤压态和时效态合金室温下的力学性 能。从表中可以看到 Sm 元素的添加使得 AZ61 合金 的屈服强度和延伸率略有提高; 而 Sb 元素的添加使得 AZ61-1Sm 合金的抗拉强度和延伸率略有上升,但屈 服强度并没有变化。综合抗拉强度、屈服强度和延伸 率来看,ASS2 合金综合力学性能较佳。由于合金的 晶粒大小,第二相的形貌以及分布是影响合金力学性 能的关键因素。ASS1 合金比 AZ61 合金的屈服强度有 所提高,这主要是受到晶粒细化的影响: Sm 元素的 添加对铸态合金具有晶粒细化的作用,在均匀化的过



图 6 挤压合金时效处理后的 SEM 照片 Fig.6 SEM images of hot-extruded-T5 alloys: (a, f) AZ61, (b) ASS1, (c) ASS2, (d) ASS3, and (e) ASS4

	表 2	挤压态和 T5	合金的室温力学性能
--	-----	---------	-----------

	Table 2	Mechanical	properties	of hot-	extruded	and T5	alloys a	t RT
--	---------	------------	------------	---------	----------	--------	----------	------

Allow	UTS/MPa		YS/MI	YS/MPa		EL/%	
Alloy —	As-extruded	T5	As-extruded	T5	As-extruded	T5	
AZ61	321	348	208	218	11.5	10.6	
ASS1	321	350	214	223	11.8	7.80	
ASS2	326	356	212	227	13.3	8.97	
ASS3	323	355	213	220	11.2	9.03	
ASS4	328	352	214	215	11.2	8.20	

程中高温稳定的 Al₂Sm 和 Al₃Sm 相具有阻碍晶粒长大的作用,这都有利于改善挤压态合金的原始组织,从 而使得挤压后 ASS1 合金晶粒相对细化。而 Sb 元素对 AZ61-1Sm 合金的影响主要是对第二相的影响,而对 合金的基体组织的细化作用不明显,所以 ASS2、ASS3 和 ASS4 合金的屈服强度在 ASS1 合金的基础上并没 有提高。Sb 的添加形成了杆状和块状的 SmSb 相, SmSb 相在挤压后主要分布于晶界处,对晶界具有钉 扎作用,因而提高了合金的抗拉强度;另一方面,SbSm 相的形成也影响了 Al₂Sm 和 Al₃Sm 相大小和分布,进 而影响第二相强化的效果。

对比表 2 中挤压态和 T5 态合金的力学性能可见, 经过时效处理后,合金的抗拉强度和屈服强度均有不 同程度的提高,但是延伸率却降低了。时效态 ASS1 合金的强度略高于时效态 AZ61 合金的强度,但延伸 率则明显低于 AZ61 合金。这表明添加质量分数为 1.0%的 Sm 元素提高了时效态 AZ61 合金的强度,但 是不利于合金的塑性。然而,在 AZ61-1Sm 合金中添 加 Sb 以后,随着 Sb 增多,合金的强度和塑形均呈现 先升高后下降的趋势。这主要是因为 Sb 元素与 ASS1 合金中的 Sm 元素容易形成 SbSm 相,从而达到改善 合金中原有的 Al-Sm 化合物的形貌和分布的效果,进 而使得合金的强度和延伸率都得以改善。

表 3 为挤压态合金 150 ℃下的力学性能数据。可 以看到,添加 1.0%Sm 的 ASS1 合金在 150 ℃下的强 度与 AZ61 合金相比明显提高,而向 AZ61-1Sm 合金 中添加 Sb 元素以后,随着 Sb 含量的增加,抗拉强度 和屈服强度都呈现上升的趋势,但延伸率则持续下降。 由于合金的高温力学性能主要与合金中第二相的形 貌、大小、熔点等特性相关,Sm 元素的添加使 Sm 与

	Table 3Mechanical properties of hot-extruded alloys at 150 °C				
Alloy	UTS/MPa	YS/MPa	EL/%		
AZ61	259	185	43.4		
ASS1	279	193	29.6		
ASS2	284	197	22.2		
ASS3	301	210	18.2		
ASS4	299	218	21.3		

表 3 挤压态合金 150 ℃的力学性能

Al 元素形成 Al₂Sm 和 Al₃Sm 等高温稳定相,其在高温 下起到钉扎晶界、阻碍位错滑移的作用,从而提高了 合金的高温下的强度。而在 AZ61-1Sm 合金中添加 Sb 元素以后, Sb 易与 Sm 元素结合形成 SbSm 相,所以 Sb 的加入对 Al-Sm 化合物的形貌和分布有所影响,另 外 SbSm 相自身也是高温稳定相(熔点为 1922 ℃), 在挤压过后这些高温相部分分布于晶界处,因此,在 ASS2、ASS3 和 ASS4 合金的高温强度有了进一步提 高。但是合金中体积较大的块状第二相对基体容易产 生割裂作用,故随 Sb 元素含量的增加,合金中的块状 SmSb 相增多,延伸率也就出现明显的下降趋势。

3 结 论

1) 在 AZ61-1Sm 合金中添加 Sb 元素以后, Sm 优 先与 Sb 形成 SbSm 相。随着 Sb 含量增加, SbSm 相 体积增大,数量增多, Al-Sm 化合物则体积明显减小。

2) 从金相上看, 铸态 AZ61 合金中的 Mg₁₇Al₁₂ 相 总体上呈连续网状分布。AZ61-1Sm 合金由于 Sm 的添 加,连续网状分布的 Mg₁₇Al₁₂ 相变为断续网状分布。 在 AZ61-1Sm 合金中添加 Sb 以后,随着 Sb 含量的增 加,合金中的第二相向弥散分布的颗粒状转变的趋势 更加明显,并伴有细小杆状和块状 SbSm 相出现。当 Sb 含量为 1.5%时,合金中 Mg₁₇Al₁₂相、Al₂Sm 和 Al₃Sm 相均呈颗粒状弥散分布,块状 SbSm 相急剧增多。

3) 添加 Sm 和 Sb 元素以后,挤压态、T5 态 AZ61 合金室温强度均有所改善。与挤压态合金相比,挤压 后时效处理(T5)的合金的强度更高。此外,在 AZ61-1Sm 合金中添加 Sb 能明显提高合金的高温强 度。

参考文献 References

- [1] Yan Yongnian(颜永年), Li Maosheng(李茂盛), Lin Feng(林峰) et al. Journal of Tsinghua University, Science and Technology(清华大学学报,自然科学版)[J], 2007, 47(5): 613
- [2] Barilg Peberen. Corrosion Science[J], 2001, 43: 471
- [3] Pekguleryuz M O, Avedesian M M. J Jpn Inst Light Met[J], 1992, 42 (12): 679
- [4] You B S, Park W W, Chung I S. Scr Mater[J], 2000, 42: 1089
- [5] Kashefi N, Mahmudi R. Materials and Design[J], 2012, 39: 200
- [6] Yang Sujuan(杨素媛), Zhang Lijuan(张丽娟), Zhang Baolei (张堡垒). Chinese Rare Earths(稀土)[J], 2008, 29(4): 81
- [7] Li Kejie, Li Quan'an, Jing Xiaotian. Scripta Materialia[J], 2009, 60: 1101
- [8] Wang Jianli, Wang Lidong, Wu Yaoming et al. Materials Science and Engineering[J], 2011, A528: 4115
- [9] Yuan G Y, Sun Y S, Ding W J. Scripta Materialia[J], 2000, 43: 1009
- [10] Wang Zhengbao(汪正保), Liu Jing(刘静), Yuan Zexi(袁泽 喜). Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色 合金)[J], 2005, 25(9): 567
- [11] Wang Mei(王 梅), Liu Jianrui(刘建睿), Shen Shujuan(沈淑娟) et al. Hot Working Technology (热加工工艺)[J], 2006, 35(9):1
- [12] Wang P C, Lin M C. Materials Science and Engineering A[J], 2010, 527: 4076
- [13] Uematsu Y, Tokaji K, Matsumoto. Materials Science and Engineering A[J], 2009, 517: 138

Effects of Sb and Sm on Microstructure and Mechanical Properties of AZ61 Alloy

Chen Yu'an^{1,2}, Ye Ruiyu¹, Song Yu¹, Jin Li¹, Liu Hao¹, Pan Fusheng^{1,2}

(1. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. National Engineering Center for Magnesium Alloys, Chongqing 400044, China)

Abstract: The as-cast AZ61-1Sm-xSb alloys were prepared. The alloy samples were hot extruded and some of the hot-extruded alloys were aged (T5). The effects of Sm and Sb on the microstructure and properties the AZ61 alloys were investigated by XRD, OM, SEM, TEM and so on. Results show that the main phases of AZ61-1Sm-xSb alloys are β -Mg₁₇Al₁₂, Al₂Sm, Al₃Sm and SbSm. Compared with AZ61 alloy, the Mg₁₇Al₁₂ in AZ61-1Sm alloy is distributed discontinuously as nets. However, the discontinuous distribution of Mg₁₇Al₁₂ is more obvious in AZ61-1Sm-xSb alloys and acicular SbSm phase appears. When the content of Sb is 1.5 wt%, bulky SmSb occurs while β -Mg₁₇Al₁₂, Al₂Sm and Al₃Sm are dispersed as particles. Addition of Sm and Sb can increase the mechanical properties of hot-extruded and T5 AZ61 alloys. Moreover, adding Sb into AZ61-1Sm alloy can enhance its strength at 150 °C obviously.

Key words: AZ61; Sm; Sb; hot-extruded; T5

Corresponding author: Chen Yu'an, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, E-mail: chenyuan@cqu.edu.cn